

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-512839

(43)公表日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I
C 08 G 69/28		8933-4 J	C 08 G 69/28
C 08 K 3/32		9272-4 J	C 08 K 3/32
C 08 L 77/06		8933-4 J	C 08 L 77/06

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全31頁)

(21)出願番号	特願平7-521906
(86) (22)出願日	平成7年(1995)2月15日
(85)翻訳文提出日	平成8年(1996)8月15日
(86)国際出願番号	PCT/US95/01950
(87)国際公開番号	WO95/22577
(87)国際公開日	平成7年(1995)8月24日
(31)優先権主張番号	08/197, 083
(32)優先日	1994年2月16日
(33)優先権主張国	米国(US)
(81)指定国	E P (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP

(71)出願人	イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー アメリカ合衆国 19898 デラウェア州 ウィルミントン マーケット ストリート 1007
(72)発明者	バギラガン, ロランド, ウマリ アメリカ合衆国 26104 ウエスト ヴァ ージニア州 パーカースバーグ ムスタン グ エイカーズ 20
(74)代理人	弁理士 谷 義一 (外1名)

(54)【発明の名称】 改良された色および加工性を有するポリアミド並びに製造方法

(57)【要約】

あるリン化合物を有する多価金属化合物と共にポリアミド  
溶融物に混合し、またはポリアミド製造重合工程に混合  
することによって、改良された色特性を有するポリアミ  
ドを得る。

**【特許請求の範囲】**

1. ポリアミド組成物を調製する方法であって、

(a) (1) 亜リン酸；

(2) IAおよびIIA族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、およびアルキルおよびシクロアルキルアミンおよびジアミンの亜リン酸塩から成る群から選択された亜リン酸塩；および

(3) 水の存在下で加水分解をうけて無機亜リン酸または塩を形成する亜リン酸有機エステル

から成る群から選択されたリン化合物；並びに

(b) II A族、亜鉛およびアルミニウムのカルボン酸塩、および水溶性化合物から成る群から選択された多価金属化合物；

の存在下で少なくとも1つのポリアミド形成反応体を重合するか、またはそれらをポリアミド溶融物に導入する工程を備え、

リン化合物は、ポリアミド百万グラム当たりリンが約0.097モルから約1.582モルの範囲であるリン濃度になるのに十分な量で添加され、および多価金属化合物は、ポリアミド百万グラム当たり約0.097モルから約50モルの範囲である多価金属化合物濃度になるのに十分な量で添加されることを特徴とするポリアミド組成物の調製方法。

2. ポリアミド組成物を調製する方法であって、

(a) (1) 亜リン酸；

(2) IAおよびIIA族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、およびアルキルおよびシクロアルキルアミンもしくはジアミンの亜リン酸塩から成る群から選択された亜リン酸塩；および

(3) 水の存在下で加水分解をうけて無機亜リン酸または塩を形成する亜リン酸有機エステル

から成る群から選択されたリン化合物；並びに

(b) II A族、亜鉛およびアルミニウムのカルボン酸塩、および水溶性化合物から成る群から選択された多価金属化合物；

の存在下で少なくとも1つのポリアミド形成反応体を重合するか、またはそれらをポリアミド溶融物に導入する工程を備え、  
リン化合物は、ポリアミド百万グラム当たりリンが約0.097モルから約1.582モルの範囲であるリン濃度になるのに十分な量で添加され、および多価金属化合物は、ポリアミド百万グラム当たり約0.097モルから約50モルの範囲である多価金属化合物濃度になるのに十分な量で添加されることを特徴とするポリアミド組成物の調製方法。

3. 前記リン化合物および前記多価金属化合物が同時に重合工程に導入されることを特徴とする請求項1の方法。

4. 前記リン化合物および前記多価金属化合物が異なる時間において重合工程に導入されることを特徴とする請求項1の方法。

5. 前記ポリアミド形成反応体の重合がバッチ方法によることを特徴とする請求項1または請求項2の方法。

6. 前記ポリアミド形成反応体の重合が連続重合方法によることを特徴とする請求項1または請求項2の方法。

7. 前記ポリアミドにおける前記リン濃度は、ポリアミド百万グラム当たりリンが約0.194モルから約1.129モルであることを特徴とする請求項1または請求項2の方法。

8. 前記ポリアミドにおける前記多価金属化合物の濃度は、ポリアミド百万グラム当たり約0.150モルから約5モルであることを特徴とする請求項1または請求項2の方法。

9. 請求項1または請求項2の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組成物。

10. 顔料および染料、難燃剤、潤滑剤、蛍光増白剤、有機酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線安定剤、核剤、タフナー、並びに強化剤から成る群から選択された少なくとも1つの慣用の添加剤をさらに含有することを特徴とする請求項9のポリアミド組成物。

11. 請求項3の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組

成物。

12. 請求項4の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組成物。

13. 請求項7の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組成物。

14. 請求項8の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組成物。

## 【発明の詳細な説明】

### 改良された色および加工性を有するポリアミド並びに製造方法

#### 背景

本発明は、改良された色および加工性を有するポリアミド樹脂、並びにこれらの樹脂の製造方法に関する。本発明の方法により調製されたポリアミド樹脂は、成形および押出用途において特に有用であり、およびある多価金属化合物と共にあるリン化合物の存在下で製造される。

本発明の目的は、本発明にしたがって製造されていない同様の樹脂ほど当初黄色くないポリアミド樹脂を提供することにある。本発明の他の目的は、本発明にしたがって製造されていない同様の樹脂と比較して、貯蔵において色の発生の程度（すわなち、黄色度における増加）がより少ないポリアミド樹脂を提供することにある。さらに、本発明の目的は、続いて起こる溶融加工作業の間、顕著なモル重量増加をうけないポリアミド樹脂を提供することにある。

ポリアミド樹脂は、慣用の顔料を添加することなく慣例的に知られている方法にしたがって製造されるときに、これらの樹脂は、当初の色における黄色度の程度が変化し、時間の経過とともに黄色味が増加する傾向があるということが、一般的に知られている。この樹脂は、続いて起こる溶融加工作業の間に高温に曝されるときに、一般的に増加した黄色度を示す。具体的には、成形および押出用途の間に、樹脂のある量は、粉碎再生材料の形態で繰り返される溶融に当てられ、そして一般的に、成形または押し出された樹脂において、結果的に増加した黄色度を示す。したがって、これらのある樹脂に対する長い貯蔵時間と成形および押出の間の繰り返し溶融を考慮して、本発明にしたがって調製されない同様の樹脂ほど、当初においても、そして時間が経過しても黄色くない改善されたポリアミド樹脂を製造する方法を提供するニーズが存在している。

ポリアミド樹脂およびそれらの調製は、当該技術分野においてよく知られて

いる。それらは、例えば、モノアミノモノカルボン酸の塊状重合、または実質的に等モル量のジアミンと二酸との反応により得ることができる。ここでアミノ酸、ジアミン、およびジカルボン酸について述べるべきは、それらの相当するアミ

ド形成誘導体を含むことを意図していると理解される。代表的なジカルボン酸は、具体的には、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸を含み、他方、代表的なジアミンは、具体的には、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、2-メチルペントメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、およびドデカメチレンジアミンを含む。代表的なアミノ酸は、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、および12-アミノドデカン酸を含む。本特許出願の目的のために、以上に示した化合物は、“ポリアミド形成反応体”と称するものとし、この用語は、個別の化合物と同様に、その化合物の混合物を含むものとするが、その混合物または個別の化合物が重合されてポリアミドを形成することを条件とする。

改善された色（すなわち、減少した黄色度）は、あるリン化合物を使用することによりポリアミドにおいて達成されることが今では認められている。リン化合物は、酸化劣化および熱劣化の程度を減じることによるポリアミドの色の安定剤として使える。しかしながら、これらのリン化合物は重合触媒としても使え、さらに、いくつかは、米国特許番号第4,237,034号におけるように、核剤としても使える。有核ポリアミドは、核形成されていないポリアミドと比べて、一般的により低い韌性を有し、それ故、核剤として機能するリン化合物は、韌性の損失が所望されない用途においては特に所望されない。リン化合物が重合触媒として作用するので、これらのリン化合物を含有するポリアミドは、押出機または成形機において再溶融されるときに、特に再溶融が低水分の条件の下で行われるときに、迅速な重合をうけ、分子量（R V）における増加をもたらす。したがって、これらの分子量増加は、成形機または他の装置においてポリアミドの溶融流れの減少をもたらす。成形および押出用途において、ポリアミドの溶融流れにおけるこの減少および変化は、一般に所望されない。

本発明において、ポリアミド重合工程におけるあるリン化合物の触媒効果は、ある多価金属化合物を添加することにより、樹脂の色を減じるというリン化合物の所望の効果に顕著に影響することなくおよび悪い影響を及ぼすことなく、減少

するか、または完全に停止できることがわかった。触媒として作用するリン化合物が失活する程度は、重合方法またはポリアミド溶融物に添加されるリン化合物および多価金属化合物の量による。経済的かつ効率的な処理のためには、特に、一般に動力学的に制限されたプロセスである連続方式のプロセスにより重合が行われるときに、ある程度の触媒効果は押出量を増加させるために所望される。

### 発明の要旨

重合工程の間または後のいずれかで、ここに記載された範囲内で、あるリン化合物を有する多価金属化合物と共にポリアミドに混合するプロセスを開発し、それにより、これらのリン化合物および多価金属化合物なしで調製されたポリアミド樹脂と比較して、改善された最初の色および貯蔵中の色の安定性を示すのみならず、続く溶融加工作業の間に顕著な分子量の増加をうけないポリアミド樹脂が得られる。ここに記載された方法により作られたポリアミド樹脂は、多くの成形用途（すなわち、自動車部品、機械部品、電気電子部品、成形されたギア、運動器具、電気器具など）および押出用途（すなわち、チューブ材、棒材、フィラメント、フィルムなど）において有用である。

### 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアミド樹脂、成形および押出用途において特に有用であるポリアミド樹脂を製造する方法に関する。本発明の方法により調製されたポリアミド樹脂は、そのように調製されないポリアミド樹脂と比較して、改善された最初の色（すなわち、低減された黄色度）および貯蔵における色の安定性を示す。さらに、本発明のプロセスにしたがい調製されたポリアミド樹脂は、続く溶融加工作業の間に顕著な分子量増加をうけない。

さらに詳しくは、本発明の方法は、ある多価金属化合物と共に有するリン化合物の存在下でポリアミド形成反応体を重合する工程を備える。あるいはまた、本発明の方法は、ある多価金属化合物と共に有するリン化合物をポリアミド溶融物に配合する工程を備える。重合方法はよく知られており、そして例えばバッチまたは連続方式プロセスであることができる。本発明により企図される重合方法は、ナイロン6、11、12、66、69、610、612、およびよく知られたポリ

アミド形成反応体からのそれらのコポリマーのようなよく知られたポリアミドを製造するために一般的に使用される重合プロセスである。本発明の方法に使用されるのに好ましいポリアミド形成反応体は、ナイロン6、66、610および612を製造するために一般的に使用されるそれらのポリアミド形成反応体である。

本発明の方法において使用されるリン化合物、およびそれらの調製は、当該技術分野においてよく知られている。これらのリン化合物は、ナイロンにおいて色の安定剤および重合触媒として使える。それは、亜リン酸、それらの塩、およびそれらの有機エステルを含む。亜リン酸の具体例は、次亜リン酸、オルト亜リン酸、ピロ亜リン酸、および二亜リン酸を含む。本発明において有用な亜リン酸塩は、IAおよびIIA族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、およびアルキルまたはシクロアルキルアミンもしくはジアミンの塩を含む。本発明において有用な有機エステルの具体例は、亜リン酸のモノー、ジー、およびトリエ斯特を含む。本発明の方法において有用な有機エステルは、直接の炭素-リン結合を有しないので、水の存在下でかかるエステルは加水分解をうけて、無機のリン酸またはそれらの塩に変えられる。炭素-リン結合を含むリン酸エステルの加水分解は、有機亜リン酸またはそれらの塩を生成する。これらの有機亜リン酸の金属塩は、ナイロンにおいて一般的に核剤として作用し（米国特許第4,237,034号）、そしてポリマーの韌性において好ましくない低下を生じる。本発明の方法における使用に好ましいリン化合物は、次亜リン酸塩、オルト亜リン酸、二亜リン酸、およびそれらのそれぞれの塩である。次亜リン酸ナトリウム（SHP）は最も好ましいリン化合物である。

上述のリン化合物は、ポリアミド百万グラム当たり（リン化合物中の）リンが0.097から1.582モル、好ましくはポリアミド百万グラム当たり（リン化合物中の）リンが0.194から1.129モルの範囲の濃度になるのに十分な量で添加される。リン化合物は、重合の前、間、または後のいずれの時点で導入することもでき、できるだけ早く（すなわち、予備重合で）リン化合物を添加することが好ましい。重合の後に添加されるならば、当初の色は改善されないが

、続く貯蔵または加工の間の色の安定性は改善される。

本発明において使用される多価金属化合物は、リン触媒失活剤として使え、それにより続く溶融工程作業の間のポリアミドの分子量における所望されない増加を顕著に低減する。経済的および効率的な処理のために、特に押出量の製造を増やすために、および特に重合が連続方式のプロセスにより行われるときに、触媒を部分的にのみ失活することが望ましい。リン触媒失活の程度は、ポリアミドに添加されるリン化合物および多価金属化合物の量により制御することができる。

多価金属化合物は、ポリアミド百万グラム当たり多価金属化合物が約0.097モルから約50モル、好ましくはポリアミド百万グラム当たり多価金属化合物が約0.150モルから約5モルの範囲の量で、重合工程、あるいはまた、ポリアミド溶融物に導入される。本発明において有用な多価金属化合物は当業者においてよく知られており、そしてIIA族の金属、亜鉛およびアルミニウムのハログン化物、硝酸塩、およびカルボン酸塩（すなわち、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、ステアリン酸塩など）を含む。

上述のように、重合プロセスによるポリアミドの調製は、バッチ方法または連続方式方法のような一般的に知られている方法により行うことができる。具体的には、慣用のバッチ方法において、代表的には、水において二酸およびジアミンの等モル量から形成される40～60%ポリアミド塩溶液は、約130～160°Cの温度および約35～100psiaの圧力で操作される予備蒸発器の容器に装填され、そこでポリアミド塩溶液は約70～80%に濃縮される。ついで濃縮された溶液はオートクレーブに移され、容器における圧力が約160

～600psia、一般的には195～300psiaまで上がるよう加熱が続けられる。水蒸気の形態での追加の水は、バッチ温度が約220～260°Cに達するまでガス抜きしておく。ついで圧力は約15と1psiaとの間までゆっくりと（約60～90分）減圧される。ポリマーの分子量は、この段階での保留時間および圧力により制御することができる。塩の濃度、圧力、および温度は、加工されている具体的なポリアミドにより変化する。所望の保留時間の後、ポリアミドは、押し出されてストランドになり、冷却され、そして切断されてペレットになる。

このバッチプロセスにおいて、リン化合物および多価金属化合物は重合の前に（すなわち、少なくとも1つのポリアミド形成反応体の溶液に）添加することができ、または重合の間のいかなる時点でも導入することができ、または重合の後でも（すなわち、リン化合物および多価金属化合物を、押出機のような慣用の混合装置を使用して、ポリアミド溶融物に混合することにより）導入してもよい。リン化合物および多価金属化合物は、別個にまたは一度に全部導入することができる。しかしながら、最良の結果を得るため、および特に酸化および熱劣化に対する保護のために、リン化合物および多価金属化合物は、重合工程においてできるだけ早く添加すべきであり、好ましくは重合工程の最初に添加すべきである。さらに、それらは固体状でまたは水溶液の形態で添加することができる。

連続重合も当該技術分野においてよく知られている（米国特許第3,947,424号を参照のこと）。具体的には、代表的な連続重合方法において、ポリアミド塩溶液は、予熱装置の容器において約40～90°Cまで予備加熱され、ついで予備蒸発器／反応器に移され、そこで塩溶液は約195～300psiaおよび200～260°Cで約70～90%まで濃縮され、低分子量のポリマーをもたらす。ついで低分子量のポリマーはフラッシャーに排出され、そこで圧力は15psia以下までゆっくりと減圧され、ついで大気圧以下でおよび約270～300°Cの温度で維持されている容器に排出され、水の除去を行い、およびさらに分子量の増加を促進する。ついでポリアミド溶融物は押し出されてストランド

になり、冷却され、および切断されてペレットになる。

バッチ方法におけるように、リン化合物および多価金属化合物は、重合後を含めて工程の間のいかなる時点でも（すなわち、それらをポリアミド溶融物に混合することなどにより）混合することができる。しかしながら、最大の酸化防止および熱保護のために、および最適な触媒失活のために、リン化合物および多価金属化合物は、重合の前またはできるだけ早めに添加することが勧められる。

さらに、本発明の方法により調製されたポリアミドは、顔料および染料、難燃剤、潤滑剤、蛍光増白剤、有機酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線安定剤、核剤、タフナー、並びに強化剤のような慣用の添加剤を含有することもできる。

### 実施例

次の実施例および対応する表により本発明をさらに例示する。

以下の樹脂をASTM D 789にしたがって測定することにより分子量(RV)を分析し、Hunter InstrumentのモデルD25M-9を用いてASTM D 1925にしたがって測定することにより黄色度指数(YI)を分析した。YIは樹脂により示された黄色度の程度の測定である。YI値が低いほど、樹脂は黄色くない。

以下の表においては、次の定義を適用する：

“P”はSHPにおけるリンを表し；

“当初RV”は、180°Cで3時間にわたる固相重合前のサンプルの分子量を表し；および

“最終RV”は、180°Cで3時間にわたる固相重合後のサンプルの分子量を表す。

#### 連続重合プロセス：

pHが7.45およびナイロン塩濃度が約51.5重量パーセントであるナイロン66塩溶液を、4950lb/hrの速度で予備加熱器に注入し、そして約4

1°Cから約55°Cに加熱した。ついで、そのナイロン塩溶液を、235°Cおよび225psia付近で操作している予備重合器に注入し、そして約90%のナイロン塩までに濃縮し、そしてモノマーを低分子量のポリマーに変えた。ついでこの低分子量重合材料を予備重合器からフラッシャーに排出し、圧力をゆっくり減圧し、そしてその材料をフラッシャーから大気圧以下および約283°Cの温度で維持されている容器に排出し、水を除去し、およびさらなる分子量(RV)の増加をもたらした。ついで得られたポリアミド溶融物を、約283°Cでサーチュラーダイホールを通して押し出し、水で冷却し、そして切断しペレットにした。この樹脂をC1と呼ぶ。この方法を下記のように変更して次の樹脂を調製した。

62ppmのホスフィン酸ナトリウム-水塩(SHP)を添加して、実施例1-1を上記のように調製した。SHPは水溶液としてナイロン66塩溶液に添加した。実施例1-1から1-4において、SHPの添加はすべて、ポリアミドに

おいて (ppmでの) SHPの所望の量をもたらすのに十分な量のSHPを含有する水溶液の形態で行われた。

101 ppmのSHPをナイロン塩溶液に添加して、実施例1-2を上記のように調製した。さらに、500 ppmの酢酸カルシウムをダイのすぐ前にナイロン溶融物に添加した。

184 ppmのSHPをナイロン塩溶液に添加して、実施例1-3を上記のように調製した。さらに、850 ppmの酢酸カルシウムをダイのすぐ前にナイロン溶融物に添加した。

103 ppmのSHPをナイロン塩溶液に添加して、実施例1-4を上記のように調製した。さらに、1000 ppmのジステアリン酸アルミニウムをダイのすぐ前にナイロン溶融物に添加した。

C1および実施例1-1から1-4に対するYI値を表Iに示す。SHPを含有する実施例1-1から1-4は、SHPを含有しなかったC1よりはるかに低いYI値を示した。

表 I

例	SHP (ppm)	金属化合物 (ppm)	金属/P 割合	YI
C1	0	0	---	3.4
1-1	62	0	0	-2.1
1-2	101	酢酸カルシウム 500	2.75	-1.2
1-3	184	酢酸カルシウム 850	2.57	-1.8
1-4	103	ジステアリン酸 アルミニウム 1000	1.4	-1.5

以下の表IIは、貯蔵における改善された色の安定性を例示する。180日間にわたって示された時間間隔で例を最初に試験してY I値を得た。C 1における色の発生は、SHPを上記の量で含有する実施例1-1、1-2、1-3および1-4における色の発生より大きかった。実施例1-1から1-4はそれぞれ、C 1により示されたY I値より顕著に良い（低い）Y I値を示した。

表 II

例	Y I 当初	Y I 60日	Y I 90日	Y I 120日	Y I 150日	Y I 180日
C 1	3.4	7.6	8.7	9.6	10.4	10.1
1-1	-2.1	-1.6 <sup>a</sup>	-1.4 <sup>b</sup>	-1.2 <sup>c</sup>	---	-0.1 <sup>d</sup>
1-2	-1.2	0.9	1.0	1.6	2.0	1.7
1-3	-1.8	-0.5	-0.4	0.3	0.8	0.7
1-4	-1.5	0	0.6	0.8	1.1	0.8

<sup>a</sup> 63日後に試験されたY I<sup>b</sup> 87日後に試験されたY I<sup>c</sup> 112日後に試験されたY I<sup>d</sup> 174日後に試験されたY I

C 1および実施例1-1から1-4のポリマーをそれぞれ、180°Cで3時間にわたる固相重合に当てた。得られたポリマーの分子量（RV）を測定し、そして以下の表IIIに報告した。各実施例の調製後、ポリマーを固相重合に当てる前に当初のRVを測定した。表IIIに示されたのは、固相重合から生じた分子量における増加でもある。RVが増えれば増えるほど、重合における触媒効果が大きくなる。C 1に対して報告されたデータは、記載された条件下でのナイロン66に対するRVにおける通常の増加を示す。実施例1-1は、重合におけるSHPの効果を示す。実施例1-2から1-4は、重合の割合における多価金属化合物の効果を示す。実施例1-2から1-4に対するRVの増加はC 1に匹敵した。

表III

例	金属／P モル比	当初 R V	最終 R V	R V 増加
C 1	---	51.8	81.5	29.7
1-1	---	52.0	200.8	148.8
1-2	2.75	52.8	76.7	23.9
1-3	2.57	52.8	76.6	23.9
1-4	1.40	52.2	80.7	28.5

バッチプロセス

水においてヘキサメチレンジアミンとアジピン酸から調製された、pH約8.0およびナイロン塩濃度50.85%のナイロン66塩溶液5470lbを予備蒸発器に装填した。ついで慣用の消泡剤の10%溶液220gを溶液に添加した。ついで得られた溶液を35psiaで80%まで濃縮した。ついで、濃縮した溶液をオートクレーブに装填し、そして圧力を265psiaに上昇させながら加熱した。水蒸気をガス抜きし、そしてバッチの温度が255°Cに達するまで加熱を続けた。ついで、バッチ温度をさらに280°Cまで上げながら、圧力をゆっくりと14.7psiaまで減圧した。ついで、30分間にわたり圧力を14.7psiaに保持し、および温度を280°Cに保持した。最後に、ポリマー溶融物を押し出しストランドにし、冷却し、切断しペレットにし、そして窒素下、160°Cで乾燥した。このポリマーを以下の表においてC2と称する。

本質的に同一のバッチ方法およびC2を調製するのに使用したものと同一の反応体の同一の量を使用して、次のようにリン化合物の存在下で追加のポリマーを調製した。

109グラムのSHPを1ガロンの脱イオン水に溶解し、そしてこの溶液を

80%に濃縮したナイロン塩溶液を含有するオートクレーブに添加した以外はC

2と同様に実施例2-1を調製した。

109グラムのSHPおよび9.2グラムのアルミニン酸コバルト顔料を5ガロンの脱イオン水に溶解した以外はC2と同様に実施例2-2を調製した。この懸濁液（アルミニン酸コバルト顔料は水に溶解しないことに注意のこと）を80%に濃縮したナイロン塩溶液を含有するオートクレーブに添加した。

C2並びに実施例2-1および2-2のYI値を以下の表IVに示した。SHPを含有した実施例2-1と2-2は、SHPを含有しなかったC2よりはるかに低いYI値を示した。

表 IV

例	SHP (ppm)	コバルト顔料 (ppm)	Y I
C2	0	0	5.4
2-1	8.3	0	-4.7
2-2	8.3	8.5	-9.9

SHPの触媒効果における多価金属化合物の効果を分析するために、上記の実施例2-2のポリマーを、表Vに示したように種々の多価金属化合物を用いて、大気圧下、約280°Cから300°Cの温度で、28mm Werner&Pfleiderer二軸押出機において溶融配合した。ついで、ポリマー溶融物をサーキュラーダイを通して押し出し、冷却し、そして切断してペレットにした。得られたポリマーを実施例3-1から3-6として表Vに列挙する。組成物をその表に示す。

対照例として、例C2および2-2のポリマーを約283°Cで押出機において再溶融し、ついでサーキュラーダイを通して押し出し、冷却し、そして切断

してペレットにした。これらの対照例を、表Vにおいてそれぞれ“C3”および“C4”と称す。ついで、各ポリマーについて当初RVを測定した。

C3、C4、および実施例3-1から3-6におけるSHPの触媒活性、並びに実施例3-1から3-6のポリマーにおける多価金属化合物の触媒失活効果を、ポリマーを180°Cで3時間にわたる固相重合に当てた後に測定した。表Vに

要約された結果は、多価金属化合物なしでSHPを含有したC4は最も大幅にRVの増加を示したことを見た。SHPと共に多価金属化合物を含有した実施例3-1から3-6は、C3のポリマー（SHPも多価金属化合物のいずれも含まないナイロン66）に匹敵するRVの増加を示した。

表 V

例	SHP (ppm)	コバルト* (ppm)	多価金属 化合物	当初 RV	最終 RV	RV 増加
C3	0	0	---	51.1	79.0	27.9
C4	83	8.5	---	51.1	215.1	164.0
3-1	83	8.5	酢酸カルシウム 一水塩 500ppm	49.2	74.6	25.4
3-2	83	8.5	酢酸カルシウム 一水塩 1,000ppm	48.6	73.4	24.8
3-3	83	8.5	ジステアリン 酸アルミニウム 1,000ppm	50.4	75.9	25.5
3-4	83	8.5	ステアリン酸 亜鉛 1,000ppm	50.7	76.1	25.4
3-5	83	8.5	酢酸バリウム 500ppm	51.3	74.7	23.4
3-6	83	8.5	臭化カルシウム 500ppm	51.3	77.5	26.2

\*アルミン酸コバルト顔料

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1995年2月15日

【補正内容】

(原文明細書第2頁)

ここでアミノ酸、ジアミン、およびジカルボン酸について述べるときは、それらの相当するアミド形成誘導体を含むことを意図していると理解される。代表的なジカルボン酸は、具体的には、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スペリノ酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸を含み、他方、代表的なジアミンは、具体的には、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、2-メチルペントメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、およびドデカメチレンジアミンを含む。代表的なアミノ酸は、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、および12-アミノドデカン酸を含む。本特許出願の目的のために、以上に示した化合物は、“ポリアミド形成反応体”と称するものとし、この用語は、個別の化合物と同様に、その化合物の混合物を含むものとするが、その混合物または個別の化合物が重合されてポリアミドを形成することを条件とする。

米国特許番号第3,384,615号は、アルキル置換ジフェニルアミン、亜リン酸化合物およびハライド成分を含む3つの安定化配合剤の添加による、テレフタル酸、イソフタル酸、またはそれらの酸の混合物の非晶質の、線状の、透明のポリアミドの熱安定化に関する。

改善された色（すなわち、減少した黄色度）は、あるリン化合物を使用することによりポリアミドにおいて達成されることが今では認められている。リン化合物は、酸化劣化および熱劣化の程度を減じることによるポリアミドの色の安定剤として使える。しかしながら、これらのリン化合物は重合触媒としても使え、さらに、いくつかは、米国特許番号第4,237,034号におけるように、核剤としても使える。有核ポリアミドは、核形成されていないポリアミドと比べて、一般的により低い韌性を有し、それ故、核剤として機能するリン化合物は、韌性の損失が所望されない用途においては特に所望されない。リン化合物が重合触媒として作用するので、これらのリン化合物を含有するポリアミドは、押出機または成形機

において再溶融されるときに、特に再溶融が低水分の

条件の下で行われるときに、迅速な重合をうけ、分子量 (R V) における増加をもたらす。したがって、これらの分子量増加は、成形機または他の装置においてポリアミドの溶融流れの減少をもたらす。成形および押出用途において、ポリアミドの溶融流れにおけるこの減少および変化は、一般に所望されない。

本発明において、ポリアミド重合工程におけるあるリン化合物の触媒効果は、

(原文明細書第5頁～第8頁)

好ましくはポリアミド百万グラム当たり（リン化合物中の）リンが0.194から1.129モルの範囲の濃度になるのに十分な量で添加される。リン化合物は、重合の前、間、または後のいずれの時点で導入することもでき、できるだけ早く（すなわち、予備重合で）リン化合物を添加することが好ましい。重合の後に添加されるならば、当初の色は改善されないが、続く貯蔵または加工の間の色の安定性は改善される。

本発明において使用される多価金属化合物は、リン触媒失活剤として使え、それにより続く溶融工程作業の間のポリアミドの分子量における所望されない増加を顕著に低減する。経済的および効率的な処理のために、特に押出量の製造を増やすために、および特に重合が連続方式のプロセスにより行われるときに、触媒を部分的にのみ失活することが望ましい。リン触媒失活の程度は、ポリアミドに添加されるリン化合物および多価金属化合物の量により制御することができる。

多価金属化合物は、ポリアミド百万グラム当たり多価金属化合物が約0.097モルから約50モル、好ましくはポリアミド百万グラム当たり多価金属化合物が約0.150モルから約5モルの範囲の量で、重合工程、あるいはまた、ポリアミド溶融物に導入される。本発明において有用な多価金属化合物は当業者においてよく知られており、そしてIIA族の金属、亜鉛およびアルミニウムのハロゲン化物、硝酸塩、およびカルボン酸塩（すなわち、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、ステアリン酸塩など）を含む。特に、多価金属化合物は、IIA族、亜鉛およびアルミニウムのカルボン酸塩、並びに水溶性化合物から成る群から選択

される。

上述のように、重合プロセスによるポリアミドの調製は、バッチ方法または連続方式方法のような一般的に知られている方法により行うことができる。具体的には、慣用のバッチ方法において、代表的には、水において二酸およびジアミンの等モル量から形成される40～60%ポリアミド塩溶液は、約130

～160°Cの温度および約241～690KPa(35～100psia)の圧力で操作される予備蒸発器の容器に装填され、そこでポリアミド塩溶液は約70～80%に濃縮される。ついで濃縮された溶液はオートクレーブに移され、容器における圧力が約1103～4137KPa(160～600psia)、一般的には1345～2068KPa(195～300psia)まで上がるよう加熱が続けられる。水蒸気の形態での追加の水は、バッチ温度が約220～260°Cに達するまでガス抜きしておく。ついで圧力は約103KPaと6.9KPa(15と1psia)との間までゆっくりと(約60～90分)減圧される。ポリマーの分子量は、この段階での保留時間および圧力により制御することができる。塩の濃度、圧力、および温度は、加工されている具体的なポリアミドにより変化する。所望の保留時間の後、ポリアミドは、押し出されてストランドになり、冷却され、そして切断されてペレットになる。

このバッチプロセスにおいて、リン化合物および多価金属化合物は重合の前に(すなわち、少なくとも1つのポリアミド形成反応体の溶液に)添加することができ、または重合の間のいかなる時点でも導入することができ、または重合の後でも(すなわち、リン化合物および多価金属化合物を、押出機のような慣用の混合装置を使用して、ポリアミド溶融物に混合することにより)導入してもよい。リン化合物および多価金属化合物は、別個にまたは一度に全部導入することができる。しかしながら、最良の結果を得るため、および特に酸化および熱劣化に対する保護のために、リン化合物および多価金属化合物は、重合工程においてできるだけ早く添加すべきであり、好ましくは重合工程の最初に添加すべきである。さらに、それらは固体状でまたは水溶液の形態で添加することができる。

連続重合も当該技術分野においてよく知られている(米国特許第3,947,424号

を参照のこと）。具体的には、代表的な連続重合方法において、ポリアミド塩溶液は、予熱装置の容器において約40～90°Cまで予備加熱され、ついで予備蒸発器／反応器に移され、そこで塩溶液は約195～300psiaおよび200～260°Cで約70～90%まで濃縮され、低分子量のポリマーをもたら

す。ついで低分子量のポリマーはフランジャーに排出され、そこで圧力は15psia以下までゆっくりと減圧され、ついで大気圧以下でおよび約270～300°Cの温度で維持されている容器に排出され、水の除去を行い、およびさらに分子量の増加を促進する。ついでポリアミド溶融物は押し出されてストランドになり、冷却され、および切断されてペレットになる。

バッチ方法におけるように、リン化合物および多価金属化合物は、重合後を含めて工程の間のいかなる時点でも（すなわち、それらをポリアミド溶融物に混合することなどにより）混合することができる。しかしながら、最大の酸化防止および熱保護のために、および最適な触媒失活のために、リン化合物および多価金属化合物は、重合の前またはできるだけ早めに添加することが勧められる。

さらに、本発明の方法により調製されたポリアミドは、顔料および染料、難燃剤、潤滑剤、蛍光増白剤、有機酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線安定剤、核剤、タフナー、並びに強化剤のような慣用の添加剤を含有することもできる。

#### 実施例

次の実施例および対応する表により本発明をさらに例示する。

以下の樹脂をASTM D789にしたがって測定することにより分子量(RV)を分析し、Hunter InstrumentのモデルD25M-9を用いてASTM D1925にしたがって測定することにより黄色度指数(YI)を分析した。YIは樹脂により示された黄色度の程度の測定である。YI値が低いほど、樹脂は黄色くない。

以下の表においては、次の定義を適用する：

“P”はSHPにおけるリンを表し；

“当初RV”は、180°Cで3時間にわたる固相重合前のサンプルの分子量を表し；および

“最終RV”は、180°Cで3時間にわたる固相重合後のサンプルの分子量を表す。

連続重合プロセス：

pHが7.45およびナイロン塩濃度が約51.5重量パーセントであるナイロン66塩溶液を、2245kg/hr(4950lb/hr)の速度で予備加熱器に注入し、そして約41°Cから約55°Cに加熱した。ついで、そのナイロン塩溶液を、235°Cおよび1551KPa(225psia)付近で操作している予備重合器に注入し、そして約90%のナイロン塩までに濃縮し、そしてモノマーを低分子量のポリマーに変えた。ついでこの低分子量重合材料を予備重合器からフラッシャーに排出し、圧力をゆっくり減圧し、そしてその材料をフラッシャーから大気圧以下および約283°Cの温度で維持されている容器に排出し、水を除去し、およびさらなる分子量(RV)の増加をもたらした。ついで得られたポリアミド溶融物を、約283°Cでサーキュラーダイホールを通して押し出し、水で冷却し、そして切断しペレットにした。この樹脂をC1と呼ぶ。この方法を下記のように変更して次の樹脂を調製した。

62ppmのホスフィン酸ナトリウム一水塩(SHP)を添加して、実施例1-1を上記のように調製した。SHPは水溶液としてナイロン66塩溶液に添加した。実施例1-1から1-4において、SHPの添加はすべて、ポリアミドにおいて(ppmでの)SHPの所望の量をもたらすのに十分な量のSHPを含有する水溶液の形態で行われた。

101ppmのSHPをナイロン塩溶液に添加して、実施例1-2を上記のように調製した。さらに、500ppmの酢酸カルシウムをダイのすぐ前にナイロン溶融物に添加した。

184ppmのSHPをナイロン塩溶液に添加して、実施例1-3を上記のように調製した。さらに、850ppmの酢酸カルシウムをダイのすぐ前にナイロン溶融物に添加した。

103ppmのSHPをナイロン塩溶液に添加して、実施例1-4を上記のように調製した。さらに、1000ppmのジステアリン酸アルミニウムをダイの

すぐ前にナイロン溶融物に添加した。

C 1 および実施例 1-1 から 1-4 に対する Y I 値を表 I に示す。SHP を含有する実施例 1-1 から 1-4 は、SHP を含有しなかった C 1 よりはるかに低い Y I 値を示した。

表 I

例	SHP (ppm)	金属化合物 (ppm)	金属/P 割合	Y I
C 1	0	0	---	3.4
1-1	6.2	0	0	-2.1
1-2	101	酢酸カルシウム 500	2.75	-1.2
1-3	184	酢酸カルシウム 850	2.57	-1.8
1-4	103	ジステアリン酸 アルミニウム 1000	1.4	-1.5

実施例 1-1 から 1-4 におけるポリアミド百万グラム当たりのリンのモル量および多価金属化合物のモル量は次の通りであった。

表I A

例	S H P		金属 化合物	
	(ppm)	(モル)	(ppm)	(モル)
1-1	62	0.704	0	
1-2	101	1.148	500	3.161
1-3	184	2.091	850	5.373
1-4	103	1.170	1000	1.637

(原文明細書第10頁～第12頁)

表III

例	金属／P モル比	当初 RV	最終 RV	RV 増加
C1	---	51.8	81.5	29.7
1-1	---	52.0	200.8	148.8
1-2	2.75	52.8	76.7	23.9
1-3	2.57	52.8	76.6	23.9
1-4	1.40	52.2	80.7	28.5

バッチプロセス

水においてヘキサメチレンジアミンとアジピン酸から調製された、pH約8.0およびナイロン塩濃度50.85%のナイロン66塩溶液2481kg(5470lb)を予備蒸発器に装填した。ついで慣用の消泡剤の10%溶液220gを溶液に添加した。ついで得られた溶液を241KPa(35psia)で80%まで濃縮した。ついで、濃縮した溶液をオートクレーブに装填し、そして圧力を1827KPa(265psia)に上昇させながら加熱した。水蒸気をガス抜きし、そしてバ

ッチの温度が255°Cに達するまで加熱を続けた。ついで、バッチ温度をさらに280°Cまで上げながら、圧力をゆっくりと101KPa(14.7psia)まで減圧した。ついで、30分間にわたり圧力を101KPa(14.7psia)に保持し、および温度を280°Cに保持した。最後に、ポリマー溶融物を押し出しストランドにし、冷却し、切断しペレットにし、そして窒素下、160°Cで乾燥した。このポリマーを以下の表においてC2と称する。

本質的に同一のバッチ方法およびC2を調製するのに使用したものと同一の反応体の同一の量を使用して、次のようにリン化合物の存在下で追加のポリマーを調製した。

109グラムのSHPを0.0038立方メートル(1ガロン)の脱イオン水に溶解し、そしてこの溶液を80%に濃縮したナイロン塩溶液を含有するオートクレーブに添加した以外はC2と同様に実施例2-1を調製した。

109グラムのSHPおよび9.2グラムのアルミン酸コバルト顔料を0.0189立方メートル(5ガロン)の脱イオン水に溶解した以外はC2と同様に実施例2-2を調製した。この懸濁液(アルミン酸コバルト顔料は水に溶解しないことに注意のこと)を80%に濃縮したナイロン塩溶液を含有するオートクレーブに添加した。

C2並びに実施例2-1および2-2のYI値を以下の表IVに示した。SHPを含有した実施例2-1と2-2は、SHPを含有しなかったC2よりはるかに低いYI値を示した。

表 IV

例	SHP (ppm)	コバルト顔料 (ppm)	Y I
C2	0	0	5.4
2-1	83	0	-4.7
2-2	83	8.5	-9.9

実施例2-1および2-2におけるポリアミド百万グラム当たりのリンのモル

量は0.943モルである。

SHPの触媒効果における多価金属化合物の効果を分析するために、上記の実施例2-2のポリマーを、表Vに示したように種々の多価金属化合物を用い

て、大気圧下、約280°Cから300°Cの温度で、28mm Werner & Pfleiderer二軸押出機において溶融配合した。ついで、ポリマー溶融物をサーキュラーダイを通して押し出し、冷却し、そして切斷してペレットにした。得られたポリマーを実施例3-1から3-6として表Vに列挙する。組成物をその表に示す。

対照例として、例C2および2-2のポリマーを約283°Cで押出機において再溶融し、ついでサーキュラーダイを通して押し出し、冷却し、そして切斷してペレットにした。これらの対照例を、表Vにおいてそれぞれ“C3”および“C4”と称す。ついで、各ポリマーについて当初RVを測定した。

C3、C4、および実施例3-1から3-6におけるSHPの触媒活性、並びに実施例3-1から3-6のポリマーにおける多価金属化合物の触媒失活効果を、ポリマーを180°Cで3時間にわたる固相重合に当てた後に測定した。表Vに要約された結果は、多価金属化合物なしでSHPを含有したC4は最も大幅なRVの増加を示したことである。SHPと共に多価金属化合物を含有した実施例3-1から3-6は、C3のポリマー(SHPも多価金属化合物のいずれも含まないナイロン66)に匹敵するRVの増加を示した。

表 V

例	SHP (ppm)	コバルト* (ppm)	多価金属 化合物	当初 R V	最終 R V	R V 増加
C 3	0	0	---	51.1	79.0	27.9
C 4	83	8.5	---	51.1	215.1	164.0
3-1	83	8.5	酢酸カルシウム 一水塩 500ppm	49.2	74.6	25.4
3-2	83	8.5	酢酸カルシウム 一水塩 1,000ppm	48.6	73.4	24.8
3-3	83	8.5	ジステアリン 酸アルミニウム 1,000ppm	50.4	75.9	25.5
3-4	83	8.5	ステアリン酸 亜鉛 1,000ppm	50.7	76.1	25.4
3-5	83	8.5	酢酸バリウム 500ppm	51.3	74.7	23.4
3-6	83	8.5	臭化カルシウム 500ppm	51.3	77.5	26.2

\*アルミン酸コバルト顔料

実施例3-1から3-6におけるポリアミド百万グラム当たりのリンのモル量  
および多価金属化合物のモル量は次の通りであった。

表V I

例	S H P		金属 化合物	
	(ppm)	(モル)	(ppm)	(モル)
3-1	83	0.943	500	2.838
3-2	83	0.943	1000	5.675
3-3	83	0.943	1000	1.637
3-4	83	0.943	1000	1.582
3-5	83	0.943	500	1.958
3-6	83	0.943	500	2.501

(原文請求の範囲第13頁～第14頁)

#### 請求の範囲

1. ポリアミド組成物を調製する方法であって、

(a) (1) 亜リン酸；

(2) IAおよびIIA族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、およびアルキルおよびシクロアルキルアミンおよびジアミンの亜リン酸塩から成る群から選択された亜リン酸塩；および

(3) 直接の炭素リン結合を有さず、および水の存在下で加水分解をうけて無機亜リン酸または塩を形成する亜リン酸有機エステル

から成る群から選択されたリン化合物；並びに

(b) II A族、亜鉛およびアルミニウムのカルボン酸塩、および水溶性化合物から成る群から選択された多価金属化合物；

の存在下で少なくとも1つのポリアミド形成反応体を重合するか、またはそれらをポリアミド溶融物に導入する工程を備え、

リン化合物は、ポリアミド百万グラム当たりリンが約0.097モルから約1.582モルの範囲であるリン濃度になるのに十分な量で添加され、および多価金属化合物は、ポリアミド百万グラム当たり約0.097モルから約50モルの範

囲である多価金属化合物濃度になるのに十分な量で添加されることを特徴とするポリアミド組成物の調製方法。

2. ポリアミド組成物を調製する方法であって、

(a) (1) 亜リン酸；

(2) IAおよびIIA族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、およびアルキルおよびシクロアルキルアミンもしくはジアミンの亜リン酸塩から成る群から選択された亜リン酸

塩；および

(3) 直接の炭素リン結合を有さず、および水の存在下で加水分解をうけて無機亜リン酸または塩を形成する亜リン酸有機エステルから成る群から選択されたリン化合物；並びに

(b) II A族、亜鉛およびアルミニウムのカルボン酸塩、および水溶性化合物から成る群から選択された多価金属化合物；  
の存在下で少なくとも1つのポリアミド形成反応体を重合するか、またはそれをポリアミド溶融物に導入する工程を備え、

リン化合物は、ポリアミド百万グラム当たりリンが約0.097モルから約1.582モルの範囲であるリン濃度になるのに十分な量で添加され、および多価金属化合物は、ポリアミド百万グラム当たり約0.097モルから約50モルの範囲である多価金属化合物濃度になるのに十分な量で添加されることを特徴とするポリアミド組成物の調製方法。

3. 前記リン化合物および前記多価金属化合物が同時に重合工程に導入されることを特徴とする請求項1の方法。

4. 前記リン化合物および前記多価金属化合物が異なる時間において重合工程に導入されることを特徴とする請求項1の方法。

5. 前記ポリアミド形成反応体の重合がバッチ方法によることを特徴とする請求項1または請求項2の方法。

6. 前記ポリアミド形成反応体の重合が連続重合方法によることを特徴とする請求項1または請求項2の方法。

7. 前記ポリアミドにおける前記リン濃度は、ポリアミド百万グラム当たりリンが約0.194モルから約1.129モルであることを特徴とする請求項1または請求項2の方法。

8. 前記ポリアミドにおける前記多価金属化合物の濃度は、ポリアミド百万グラム当たり約0.150モルから約5モルであることを特徴とする請求項1または請求項2の方法。

9. 請求項1または請求項2の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組成物。

10. 顔料および染料、難燃剤、潤滑剤、蛍光増白剤、有機酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線安定剤、核剤、タフナー、並びに強化剤から成る群から選択された少なくとも1つの慣用の添加剤をさらに含有することを特徴とする請求項9のポリアミド組成物。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

<p style="text-align: right;">Int'l Application No PCT/US 95/01950</p>											
<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b></p> <p>IPC 6 C08K13/00 C08K5/095      C08K5/51      C08K5/524      C08K5/526            C08K3/32      C08G69/28      C08K3/16      C08K5/00      //((C08K5/00,            5:095, 5:51, 3:32))</p>											
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>IPC 6 C08K C08G</p>											
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>											
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>											
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US,A,3 384 615 (E.R. AGOURI ET ALL) 21 May 1968 see column 2, line 34 - line 46 ----- US,A,4 237 034 (J. TOMKAT ET ALL) 2 December 1980 cited in the application -----</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	US,A,3 384 615 (E.R. AGOURI ET ALL) 21 May 1968 see column 2, line 34 - line 46 ----- US,A,4 237 034 (J. TOMKAT ET ALL) 2 December 1980 cited in the application -----	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	US,A,3 384 615 (E.R. AGOURI ET ALL) 21 May 1968 see column 2, line 34 - line 46 ----- US,A,4 237 034 (J. TOMKAT ET ALL) 2 December 1980 cited in the application -----										
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Parent family members are listed in annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>											
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>21 June 1995</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>28.06.95</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 631 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Leroy, A</p>									

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Date	Serial Application No
PCT/US	95/01950

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-3384615	21-05-68	NONE		
-----	-----	-----	-----	-----
US-A-4237034	02-12-80	GB-A-	1465046	16-02-77
		CH-A-	603742	31-08-78
		DE-A-	2420681	05-12-74
		NL-A-	7406388	18-11-74
		AU-A-	6837074	30-10-75
		FR-A,B	2229731	13-12-74
		JP-C-	1234346	17-10-84
		JP-A-	50032251	28-03-75
		JP-B-	59008300	23-02-84
	-----	-----	-----	-----

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成14年7月16日(2002.7.16)

【公表番号】特表平9-512839

【公表日】平成9年12月22日(1997.12.22)

【年通号数】

【出願番号】特願平7-521906

【国際特許分類第7版】

C08G 69/28

C08K 3/32

C08L 77/06

【F I】

C08G 69/28

C08K 3/32

C08L 77/06

手 続 楽 正 書

別 紙

平成14年 2月12日

請求の範囲

特許庁長官 謹

1. 事件の表示

特願平7-521906号

2. 発明の名称

改良された色および加工性を有するポリアミド並びに製造方法

3. 補正をする者

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー

4. 代理人

東京都港区赤坂2丁目6番20号

電話 (03)3589-1201(代表)

(7748)弁理士谷 篤



5. 補正命令の日付

白 先

6. 補正により増加する請求項の数

5

7. 補正対象書類名

明細書

8. 補正対象項目名

請求の範囲

9. 補正の内容

請求の範囲を別紙の通り補正する。

1. ポリアミド組成物を調製する方法であって、

(a) (1) 亜リン酸：

(2) I AおよびII A族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、およびアルキルおよびシクロアルキルアミンおよびジアミンの亜リン酸塩から成る群から選択された亜リン酸塩；および

(3) 直接の炭素リン結合を有さず、おこじ水の存在下で加水分解をうけて無機亜ジン酸または塩を形成する亜リン酸有機エスル

から成る群から選択されたリン化合物；並びに

(c) II A族、亜鉛およびアルミニウムのカルボン酸塩、および水溶性化合物から成る群から選択された多価金属化合物：

の存在下で少なくとも1つのポリアミド形成反応体を重合する工程を備え、  
リン化合物は、ポリアミド百グラム当たりリンが約0.097モルから約1.582モルの範囲であるリン濃度になるに十分な量で添加され、および多価金属化合物は、ポリアミド百グラム当たり約0.097モルから約5.0モルの範囲である多価金属化合物濃度になるに十分な量で添加されることを特徴とする  
ポリアミド組成物の調製方法。

2. ポリアミド組成物を調製する方法であって、

(a) (1) 亜リン酸：

(2) I AおよびII A族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、およびアルキルおよびシクロアルキルアミンおよびジアミンの亜リン酸塩から成る群から選択された亜リン酸塩；および

(3) 直接の炭素リン結合を有さず、および水の存在下で加水分解をうけて無機亜リン酸または塩を形成する亜リン酸有機エステル  
から成る群から選択されたリン化合物：並びに  
(1) II A族、亜鉛およびアルミニウムのカルボン酸塩、および水溶性化合物から成る群から選択された多価金属化合物：  
をポリアミド溶融物に導入する工程を備え、  
リン化合物は、ポリアミド百万グラム当たりリンが約0.097モルから約1.582モルの範囲であるリン濃度になるに十分な量で添加され、および多価金属化合物は、ポリアミド百万グラム当たり約0.097モルから約50モルの範囲である多価金属化合物濃度になるに十分な量で添加されることを特徴とするポリアミド組成物の調製方法。

3. ポリアミド組成物を調製する方法であって、

(a) (1) 研リン酸：

(2) II AおよびII A族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アノニア、およびアルキルおよびシクロアルキルアミンもしくはジアミンの亜リン酸塩から成る群から選択された亜リン酸塩；および

(3) 直接の炭素リン結合を有さず、および水の存在下で加水分解をうけて無機亜リン酸または塩を形成する、亜リン酸有機エステル

から成る群から選択されたリン化合物の存在下、少なくとも1つのポリアミド形成反応体を重合して、ポリアミド溶融物を形成する工程：並びに

(b) II A族、亜鉛およびアルミニウムのカルボン酸塩、および水溶性化合物から成る群から選択された多価金属化合物を、前記ポリアミド溶融物へ導入する工程：

を含み、

1.1. 領料および染料、遮光剤、高沸剤、蛍光増白剤、有機酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線安定剤、媒剤、タフナー、並びに強化剤から成る群から選択された少なくとも1つの慣用の添加剤をさらに含有することを特徴とする請求項10に記載のポリアミド組成物。

1.2. 請求項1に記載の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組成物。

1.3. 請求項1に記載の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組成物。

1.4. 請求項8に記載の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組成物。

1.5. 請求項9に記載の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組成物。

(以下余白)

リン化合物は、ポリアミド百万グラム当たりリンが約0.097モルから約1.582モルの範囲であるリン濃度になるに十分な量で添加され、および多価金属化合物は、ポリアミド百万グラム当たり約0.097モルから約50モルの範囲である多価金属化合物濃度になるに十分な量で添加されることを特徴とするポリアミド組成物の調製方法。

4. 前記リン化合物および前記多価金属化合物が同時に重合工程に導入されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

5. 前記リン化合物および前記多価金属化合物が異なる時間において重合工程に導入されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

6. 前記ポリアミド形態反応体の重合がバッチ方法によることを特徴とする請求項1または3に記載の方法。

7. 前記ポリアミド形態反応体の重合が連続重合方法によることを特徴とする請求項1または3に記載の方法。

8. 前記ポリアミドにおける前記リン濃度は、ポリアミド百万グラム当たりリンが約0.194モルから約1.129モルであることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の方法。

9. 前記ポリアミドにおける前記多価金属化合物の濃度は、ポリアミド百万グラム当たり約0.150モルから約5モルであることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の方法。

10. 請求項1から3のいずれかに記載の方法にしたがって調製されたことを特徴とするポリアミド組成物。